

Test de interrupción de la humidificación para la diagnosis en pilas PEM

M. Primucci, M. Serra, J. Riera

Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (IRII), Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC) - Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Llorens i Artigas 4-6, CP 08028, Barcelona, Spain

RESUMEN: Uno de los principales temas de investigación relacionados con las pilas de combustible del tipo de membrana de electrolito polimérico es su fiabilidad. Además de los aspectos de seguridad, es básico hacer una diagnosis del estado interno de la pila para corregir y optimizar su funcionamiento. El estado interno de la pila de combustible cambia con las condiciones de operación, dadas por: las temperaturas, la presión, la humidificación de los gases, la concentración de reactivos y la corriente.

En este trabajo se presenta la combinación de una técnica de caracterización experimental, la espectroscopía de impedancia electroquímica, y la interrupción de la humidificación de los gases reactivos para determinar el estado interno de la pila. La realización de varias espectroscopías mientras se desarrolla el transitorio de interrupción de la humidificación permite obtener la evolución de ciertas características relevantes que pueden ser utilizadas en el diagnóstico del estado de la pila.

ABSTRACT: One of the most demanding research topics related to the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell concerns its reliability. Apart from the security aspects, it is basic to have a diagnosis of the internal state of the fuel cell in order to correct and optimise its operation.

The fuel cell state and response depends on the imposed operating conditions, which are mainly given by temperatures, pressures, reactants humidity, reactants concentrations and current.

This work presents the combination of the experimental characterisation technique named Electrochemical Impedance Spectroscopy and the reactant gases humidification interruption to study the behaviour of the fuel cell system. The realization of spectroscopy tests when the humidification interruption is applied, allows obtaining certain relevant characteristics, which can be used as fuel cell state diagnostic indexes.

Palabras clave: PEMFC, Humidificación, EIS, Diagnosis de Estado

Keywords: PEMFC, Humidification, EIS, State Diagnosis

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para investigar los mecanismos de las reacciones electroquímicas, estudiar las propiedades dieléctricas y de transporte de masa de los materiales y explorar las propiedades de los electrodos porosos (Macdonald et al. (2006) [1]).

Uno de los campos donde la EIS es un método muy utilizado es la caracterización de las pilas de combustible de tipo de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) (Larminie [2], Paganin et al. [3] Bautista et al. [4]).

La técnica consiste en realizar variaciones del tipo sinusoidal, alrededor de un punto de operación, de pequeña magnitud con respecto al valor de operación y en una amplia banda de frecuencias. Este método tiene la ventaja de facilitar la obtención de circuitos equivalentes eléctricos que representen la respuesta en impedancia de la celda de combustible y utilizar las herramientas existentes para este campo para analizar el comportamiento de la celda (Primucci et al. [5], Andreaus et al. (2002)

[6], Ciureanu et al. (2003) [7], Schiller et al. (2001) [8]).

En este trabajo se presenta una propuesta de test experimental que combina la EIS y el efecto sobre la respuesta del sistema, cuando uno de los sistemas de humidificación se desconecta temporalmente del sistema de alimentación de gases y estos ingresan por los canales totalmente secos. Con esta interrupción de la humidificación se trata de observar la distribución del agua dentro de la pila y su influencia en la respuesta dinámica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los resultados aquí presentados fueron realizados con una pila de combustible tipo PEM con las siguientes características: Electrochem EFC05-01SP®, celda de combustible de 5 cm² área activa, 3 canales de circulación de gases tipo serpentin con 5 pasos, un ensamble de membrana "Nafion™ 115", de 1 mg Pt /cm², y una capa de difusión de gases "Toray©", modelo "TGP-H-060".

Los resultados experimentales fueron realizados en el laboratorio del grupo de pilas de combustible, perteneciente al Instituto de Robótica e Informática

Industrial. Un breve detalle esquemático del mismo puede verse en la Fig. 1.

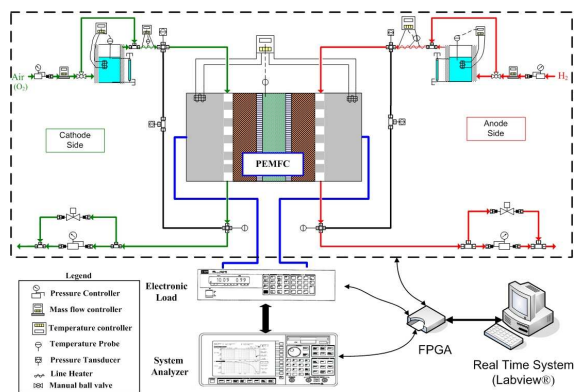


Fig. 1. Esquema del sistema de ensayo.

La estación de trabajo consiste en dos subsistemas de alimentación de gases, cada uno contiene: un controlador de caudales másico, un sistema de humidificación basado en membrana con controladores de temperatura de condensación, transductor de presión absoluta a la entrada y un transductor diferencial entre la entrada y la salida.

Todas las medidas y los sistemas de control, se adquieren y controlan en tiempo real a partir de un sistema de adquisición de datos en tiempo real con Labview®. Las EIS se obtienen controlando la corriente de operación con una carga electrónica (TDI®) y un analizador de sistemas (HP®).

Para poder estudiar la respuesta en frecuencia obtenida de la EIS, se definen las siguientes características relevantes (ver Fig. 2):

- Resistencia de baja frecuencia (R_{LF}).
- Máximo de baja frecuencia ($f_{\max,LF}$).
- Máximo de alta frecuencia ($f_{\max,HF}$).
- Resistencia de alta frecuencia (R_{HF}).

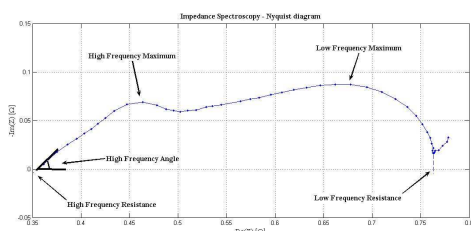


Fig. 2. Definición de las características relevantes de la respuesta en frecuencia de las pilas de combustible.

A partir de dichas características relevantes se estudia la evolución de las EIS cuando se realiza una interrupción temporal en la humidificación de los gases reactantes.

Los siguientes pasos fueron realizados para poder observar la evolución del sistema ante una interrupción de la humidificación:

- Se establece el punto de operación deseado (corriente, temperatura, presión, etc.).

- Se realiza una EIS “completa”, de 51 puntos de frecuencia (entre 0.1 Hz y 10 kHz), con una duración de 12 minutos.
- Se interrumpe la acción del humidificador.
- Durante la duración de la interrupción, se realizan EIS “reducidas” (en duración de tiempo), con 21 puntos de frecuencia (entre 0.2 Hz y 10 kHz). Cada EIS “reducida” tiene una duración promedio de 8 segundos.
- Pasado un lapso de tiempo, se restablece la humidificación del sistema.
- Mientras dura la recuperación del sistema, se realizan EIS “reducidas”.
- Al llegar a la recuperación del estado estacionario, se realiza una EIS “completa”, con una duración de 12 minutos.

A partir de las condiciones seleccionadas para la realización de las EIS “reducidas”, en especial por la duración de este test, puede suponerse que las condiciones en las cuales se efectúa son “quasi-estacionarias”, con lo que las condiciones de validez de las EIS está asegurada. Con este tipo de ensayo experimental se trata de conseguir una representación de la evolución del estado interno de la pila, a partir de la información suministrada por las EIS “reducidas”, durante la interrupción de la humidificación. Es importante destacar que la selección de los valores de las frecuencias impuestas para las EIS “reducidas” asegura la obtención de todas las características relevantes antes definidas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos. Primero, la respuesta temporal de las diferentes variables de interés, luego se presentan las EIS obtenidas y por último la evolución de las características más relevantes de la respuesta en las EIS.

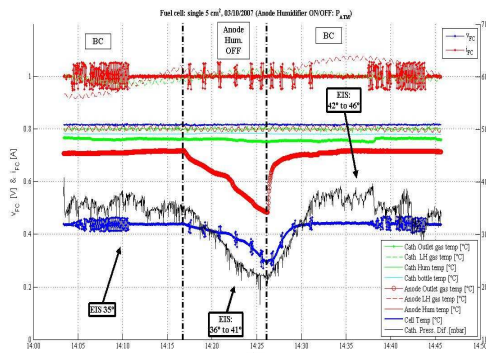
3.1. Respuesta temporal de la interrupción de la humidificación en el lado del ánodo y el cátodo

En la Fig. 3 se muestra la evolución del sistema ante una interrupción transitoria de la humidificación del lado del ánodo y el cátodo, para el caso en el que el sistema está funcionando con 100% de humedad relativa para la presión atmosférica, temperatura de funcionamiento de 50 °C y la corriente nominal de 1 A.

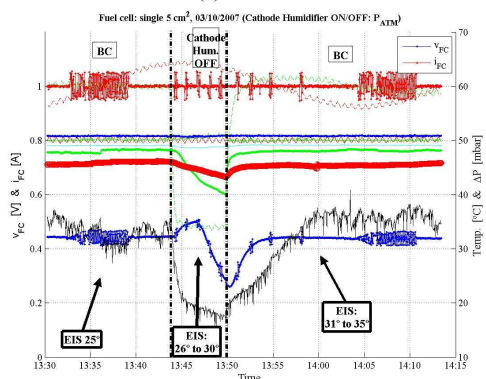
3.2. Respuesta en frecuencia

En la Fig. 4, se muestra las respuestas en frecuencia del sistema para las interrupciones momentáneas de humidificación del ánodo y del cátodo. En esta figura sólo se muestra la respuesta

en frecuencia del sistema cuando se desconecta el sistema de humidificación, dado que al reconectarlo, la respuesta en frecuencia retorna a la misma situación de partida.



(a) Ánodo



(b) Cátodo

Fig. 3. Evolución temporal de la interrupción momentánea de la humidificación, con: $P_{FC}=P_{ATM}$, $I_{FC}=1$ A, $T_{FC}=50$ °C.

3.3. Evolución de las características relevantes

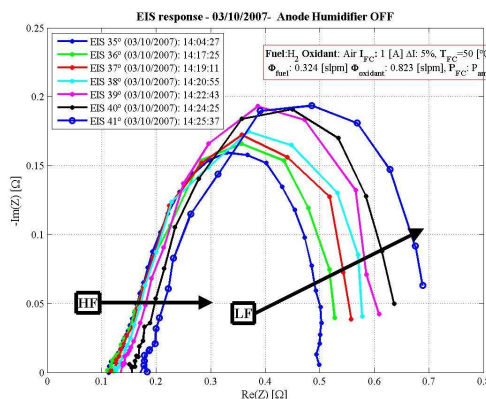
Una vez realizada la interrupción y reconexión del sistema de humidificación, se realiza el cálculo de las características relevantes definidas en la sección 2, de las cuales se destacan, en la Fig. 5, la evolución en el tiempo de las resistencias de baja (R_{LF}) y de alta frecuencia (R_{HF}), que son las características que muestran una tendencia más clara.

En la Fig. 5.a, se observa la variación de dichas resistencias cuando se interrumpe la humidificación del lado del ánodo. La R_{LF} comienza a crecer inmediatamente después de aplicada la interrupción del humidificador. En cambio, la R_{HF} comienza a incrementar su valor luego de que la R_{LF} haya aumentado el suyo.

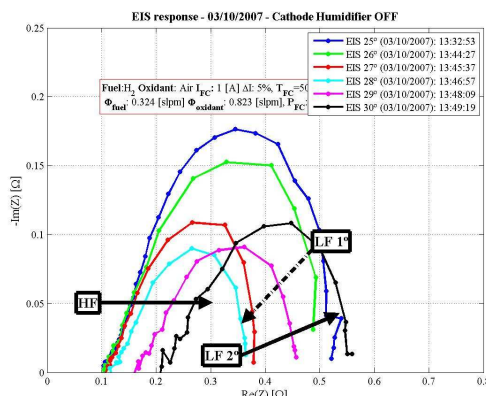
Asumiendo que la R_{HF} está directamente relacionada con el contenido de agua de la membrana y que la R_{LF} incluye diferentes efectos de transporte y difusión, se observa en la Fig. 5 que la velocidad de cambio de la membrana es más lenta que la de los otros efectos. Esto puede explicarse por la proximidad física de los canales de distribución, que son los que cambian su humedad relativa de

manera drástica, con las capas de difusión en primer lugar, las capas catalizadoras en segundo lugar y siendo la membrana el elemento más alejado.

En la Fig. 5.b, que corresponde al cierre de la humidificación del cátodo, la R_{LF} muestra una disminución muy significativa de su valor, para luego volver a incrementarlo. Coincidiendo con este último incremento, la R_{HF} acentúa el incremento de su valor. Esta diferencia entre las evoluciones de la R_{LF} al interrumpir la humidificación del ánodo y del cátodo, los autores la atribuyen a una diferente distribución del agua en los dos lados de la pila.



(a) Ánodo



(b) Cátodo

Fig. 4. Evolución de las EIS durante la secuencia de interrupción de humidificación del ánodo, con: $P=P_{ATM}$, $I_{FC}=1$ A.

Concretamente, la disminución de la R_{LF} al interrumpir la humidificación del cátodo, se atribuye a la evaporación del agua líquida en las capas difusora y catalizadora del cátodo. Al continuar secándose el cátodo, comienza a faltar el agua necesaria para el desarrollo de la reacción, lo que se manifiesta con el incremento de la R_{LF} . Contrariamente, la tendencia uniforme de la R_{LF} en el ánodo indicaría la inexistencia de este problema.

La diferencia de comportamiento de la R_{HF} en el cierre y la apertura de los humidificadores, viene dada por los fenómenos de transporte de agua en la membrana. El transporte de agua a través de la membrana se realiza a través de dos fenómenos distintos: el de arrastre electro-osmótico y el debido

al gradiente de concentración de agua dentro de la membrana. El flujo de agua del ánodo al cátodo, a través de la membrana, viene dado por (Pukrushpan, 2004, [9]):

$$W_{v,membr} = M_v A_{fc} \left(\frac{n_d i_{FC}}{F} - D_w \frac{c_{v,ca} - c_{v,an}}{t_m} \right) \quad (1)$$

donde $W_{v,membr}$ es el flujo de agua a través de la membrana (kg.s^{-1}), M_v la masa molecular del vapor de agua (kg.mol^{-1}), A_{fc} el área activa (cm^2), n_d el coeficiente de arrastre electro-osmótico, i_{FC} la densidad de corriente (A.cm^{-2}), F el número de Faraday (C.mol^{-1}), D_w el coeficiente de difusión del vapor de agua en la membrana ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), t_m el espesor de la membrana (cm) y $c_{v,i}$ la concentración de vapor de agua en el cátodo o el ánodo (mol.cm^{-3}).

Entendiendo que el efecto de arrastre electro-osmótico afecta de la misma manera (secando la membrana por el lado del ánodo) sea cual sea el estado del humidificador, podemos entender la diferencia de velocidad de subida y de bajada de R_{HF} como: al desconectar el humidificador, el transporte debido al gradiente de concentración se opone al secado de la membrana impuesto externamente, haciendo más lento el proceso de este secado. En cambio, al reconectar el humidificador el transporte por gradiente de concentración ayuda la tendencia marcada externamente de re-humidificar de la membrana.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un nuevo método para la caracterización de una pila de combustible de tipo PEM, que consiste en una interrupción de la humidificación de los gases combinada con la ejecución repetida de EIS.

Se presenta la respuesta experimental obtenida al interrumpir la humidificación del ánodo y del cátodo, y se explica la evolución temporal del sistema como causa de una cierta distribución de agua dentro de la pila.

Para cuantificar estos efectos y con idea de ser utilizados en una estrategia de diagnóstico de funcionamiento, se proponen unos índices de caracterización y se estudia su evolución con las interrupciones de humidificación.

Este método, por su facilidad de aplicación, podría ser útil para el diagnóstico del estado interno de la pila PEMFC en línea, complementando a los sistemas de control.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente subvencionado por el proyecto CICYT DPI2007-626966 del Ministerio de Educación y el soporte de una beca predoctoral del Departament de Universitats, Investigació i societat de l'Informació, de la Generalitat de Catalunya.

Bibliografía

- [1] D.D. Macdonald en *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1376–1388.
- [2] Larminie, J. & Dicks, A., en *Fuel Cell Systems Explained 2nd Edition* (2003) Wiley & Son.
- [3] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer y E.R. Gonzalez en *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3761–3766.
- [4] M. Bautista, Y. Bultel, J.-P. Diard y S. Walkiewicz. *14^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques* (2002) 221–230.
- [5] Primucci, M.; Serra, M. y Riera, J. en *Actas del "Workshop Salamanca 2004", Red de Pilas de Combustible y baterías avanzadas, CSIC-Universidad* (2004) 371-376.
- [6] B. Andreaus, A.J. McEvoy y G.G. Scherer, en *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2223–2229.
- [7] M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko y S. Kaliaguine, en *Catalysis Today*, 82 (2003) 195–206.
- [8] C.A. Schiller, F. Richter, F. Güllow y N. Wagner, en *Physical Chemistry for Chemical Physics*, 3 (2001) 374–378.
- [9] J.T. Pukrushpan, H. Peng y A. Stefanopoulou, en *Journal of Dynamic Systems, Measurements, and Control*, 126 (2004) 14–25

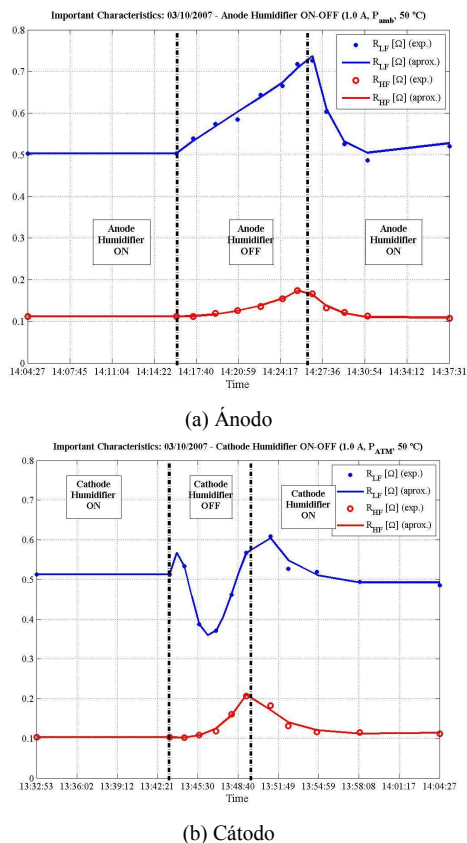


Fig. 5. Evolución temporal de las resistencias de baja y alta frecuencia (R_{LF} y R_{HF}) durante la interrupción de humidificación.